

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Robert TESSIER

1^{re} THÈSE

Étude des points de rosée de mélanges liquides combustibles

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 juin 1943 devant la Commission d'examen

MM. GAULT, *Président.*

CABANNES }
AUBERT } *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1945

FACULTÉ DES SCIENCES.

Nom du Candidat : **TESSIER.**

Prénom : **Robert.**

(Souligner le prénom usuel.)

(Éventuellement.)

Nom de jeune fille :

Date de la soutenance :

Numéro d'ordre :

(Ces deux mentions seront complétées par le service du Secrétariat de la Faculté.)

TESSIER (Robert.) — Étude
des points de rosée de mélanges
liquides combustibles. — *Paris*,
Imprimerie Nationale, 1945.
48 p., 20 fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1945. Série . . . N° . . .

TESSIER (Robert.) — Étude
des points de rosée de mélanges
liquides combustibles. — *Paris*,
Imprimerie Nationale, 1945.
48 p., 20 fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1945. Série . . . N° . . .

TESSIER (Robert.) — Étude
des points de rosée de mélanges
liquides combustibles. — *Paris*,
Imprimerie Nationale, 1945.
48 p., 20 fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1945. Série . . . N° . . .

TESSIER (Robert.) — Étude
des points de rosée de mélanges
liquides combustibles. — *Paris*,
Imprimerie Nationale, 1945.
48 p., 20 fig.

Th. Ing.-Doc. Paris, 1945. Série . . . N° . . .

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Robert TESSIER

1^{re} THÈSE

Étude des points de rosée de mélanges liquides combustibles

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 15 juin 1943 devant la Commission d'examen

MM. GAULT, *Président.*

CABANNES	} <i>Examineurs.</i>
AUBERT	

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1945

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

Doyens honoraires { M. MOLLIARD.
M. CH. MAURAIN.

Doyen..... M. P. MONTEL, *Professeur*. Théorie des fonctions.

Professeurs honoraires	{	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	M. CAULLERY.
		AUGER.	CH. FABRY.	E. CARTAN.
		DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BOREL.
		DESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GHICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.



PROFESSEURS.

Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.
L. BLARINGHEM.....	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
G. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. DENJOY.....	T	Géométrie supérieure.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.
G. BRUHAT.....	T	Physique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
A. DEBIERNE.....	T	Électronique et Radioactivité.
L. DUNOYER.....	T	Chimie physique.
M. JAVILLIER.....	T	Chimie biologique.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
E. ESCLANGON.....	T	Astronomie.
H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
CHRÉTIEN.....	T	Optique appliquée.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
TOUSSAINT.....		Technique Aéronautique.
M. CURIE.....		Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.

CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
GAULT.....	T	Chimie (P. C. B.).
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
F. PERRIN.....		Théories physiques.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....		Chimie biologique.
Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.
M ^{me} JOLIO-CURIE.		Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherche physique.
GRASSÉ.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....		Mathématiques.
CHAUDRON.....		Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....		Zoologie.
MANGENOT.....		Biologie végétale (P. C. B.).
P. AUGER.....		Physique.
MONNIER.....		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....		Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie générale.
LAFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécan. théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.

Secrétaire..... CH. MONIER.

Secrétaires honoraires..... { D. TOMBECK.
A. PACAUD.

A la mémoire de ma Mère

A mon Père

A ma Femme

ÉTUDE DES POINTS DE ROSÉE
DE MÉLANGES LIQUIDES COMBUSTIBLES.

par M. TESSIER,



INTRODUCTION.

Ce travail a pour objet l'étude des points de rosée de mélanges liquides et particulièrement de liquides combustibles utilisés comme carburants de remplacement dans les moteurs à explosion.

Jusqu'ici, la détermination de points de rosée n'a été faite que pour l'eau et les solutions aqueuses. Dans ces derniers cas, l'étude s'est révélée assez délicate et la plupart des auteurs se sont contentés de signaler les difficultés sans donner de résultats.

Malgré cette constatation peu encourageante, nous avons jugé qu'il serait intéressant d'appliquer la méthode hygrométrique à l'étude des liquides organiques intervenant dans les produits de remplacement de l'essence.

En effet, si les autres constantes physiques sont utiles à l'étude des carburants, comme par exemple les pressions de vapeur, il n'en est pas moins vrai que ces déterminations ne permettent pas de résoudre entièrement les problèmes posés pour l'obtention des mélanges gazeux intervenant dans la combustion à l'intérieur du cylindre.

Au contraire, nos déterminations de points de rosée donnent, par unité de volume, la masse de liquide pouvant être maintenue entièrement à l'état gazeux pour chaque température.

Les problèmes de la consommation et de la carburation se trouvent donc ainsi liés à celui des points de rosée. En plus des points de rosée et des masses gazeuses correspondantes, nous avons déterminé la pression partielle du carburant à la température de rosée.

Nous savons que la pression de vapeur dans le cas des mélanges dépend du rapport $\frac{\text{phase gazeuse}}{\text{phase liquide}}$. Ici, la pression de vapeur mesurée est celle relative au rapport $\frac{\text{phase gazeuse}}{\text{phase liquide}} \pm \infty$, puisque la phase liquide est extrêmement réduite par rapport à la phase vapeur. Ces recherches complètent donc celles entreprises par M. SCHMITT sur les pressions de vapeur des mélanges carburants.

La principale difficulté expérimentale rencontrée a été l'observation du point de rosée. En effet, si avec l'eau il se dépose une « buée » parfaitement visible, avec les liquides organiques, aucune modification n'est perçue au moment du point de rosée, et ceci simplement à cause de la faible tension superficielle de ces corps.

Nous avons tourné la difficulté en utilisant un hygromètre basé sur la conductibilité des films liquides déposés. Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Rennes et sur la demande du B. C. R. C. C. M.

Nous tenons à remercier particulièrement M. SCHMITT, qui a bien voulu diriger nos travaux et nous éclairer de ses conseils; M. GRILLET, pour son aide expérimentale, et M. AUBERT, pour l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Définition du point de rosée.

Comprimons à température constante un mélange de vapeurs. Pour une certaine valeur de la pression apparaît une première goutte liquide.

Si l'on trace l'isotherme correspondant, on obtient une courbe analogue à celle de la figure 1. Le point A correspondant à la pression à laquelle apparaît la première goutte liquide s'appelle *point de rosée*, et la pression correspondante peut s'appeler *pression de rosée*.

Si l'on trace plusieurs isothermes correspondant respectivement aux températures $T_1, T_2, T_3 \dots T$, le point A prend différentes positions $A_1, A_2, A_3 \dots A$, qui ont pour coordonnées $V_1 P_1, V_2 P_2 \dots V, P$. La ligne reliant les points A est une ligne de rosée. C'est une branche de courbe en cloche.

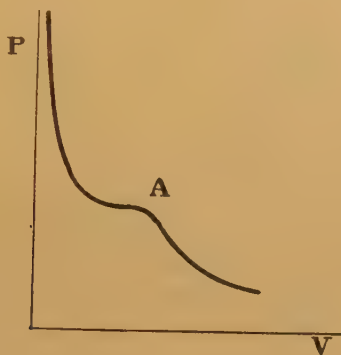


Fig. 1.

Dans l'expérience précédente, à l'augmentation de pression correspond une diminution du volume offert à une même masse de vapeur, et par suite, correspond à une augmentation de la concentration de la vapeur.

Il est donc possible de déterminer les points de rosée en laissant fixes, d'une part, le volume offert à la vapeur et, d'autre part, la température, et d'augmenter la concentration (par addition ménagée de liquide) jusqu'à ce que la vaporisation totale ne se produise plus. A ce moment, la température correspond au point de rosée.

Au lieu d'opérer à température constante, on peut également, à pression et concentration constantes, abaisser la température jusqu'à ce que la première goutte liquide apparaisse. La température notée alors sera la température de rosée.

C'est ce dernier mode de détermination que nous adopterons. C'est la méthode hygrométrique. Bien entendu, pour que ces diverses méthodes soient applicables, il faut que les valeurs mesurées soient inférieures aux données critiques.

Quelle que soit la méthode employée, on doit retrouver les mêmes valeurs expérimentales. En effet, au moment où la première goutte liquide apparaît, si on a équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide, la règle des phases nous apprend que la variance

$$V = C + 2 - \varphi.$$

Si la vapeur est composée par n constituants :

$$V = n + 2 - \varphi = n \text{ puisque } \varphi = 2.$$

Mais comme la masse totale des constituants reste constante et qu'il y a équilibre entre les divers constituants, ceci nous donne $n - 1$ relations de constitution, et la variance diminue d'autant.

Ce qui veut dire que l'on a un système de variance $= n - (n - 1) = 1$, donc univariant. A température donnée, la pression est définie et inversement.

TRAVAUX PRÉCÉDENTS.

Les données bibliographiques concernant ces recherches sur les déterminations des points de rosée de vapeurs sont peu abondantes. L'hygromètre à condensation a été le seul instrument utilisé.

A. LESCEUR (*Ann. Chim. Phys.* 161, 16; 394, 1889) semble avoir été le premier à signaler cette méthode. Il l'a utilisée à la détermination des tensions de dissociation d'hydrates, en particulier de l'hydrate de chloral.

M. G. CHARPY (*C. R.* 1890, 111, 102) a jugé la méthode intéressante mais n'a pas, à notre connaissance, publié de résultats.

RAOULT (*Tonométrie*) a fait des essais de détermination par cette méthode, mais prétend n'avoir pas eu de résultats satisfaisants.

OSTWALD (*Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, 2^e Aufl. Band I. 715) a signalé les possibilités de la méthode hygrométrique, mais sans publier de résultats.

Thomas EWAN (*J. Chem. Soc.* 1892) a publié un nombre relativement important de résultats sur les tensions de vapeur de solutions aqueuses de sels et d'acide chlorhydrique.

A notre connaissance, il n'y a pas eu d'autres travaux sur les mesures des tensions de vapeur de solutions aqueuses par la méthode hygrométrique. Nous n'avons trouvé aucune référence concernant les liquides organiques.

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA DÉTERMINATION DU POINT DE ROSÉE PAR LA MÉTHODE HYGROMÉTRIQUE.

Les auteurs que nous venons de citer ont déterminé le point de rosée de la vapeur en équilibre avec le corps qui l'émet.

Afin de connaître la composition de la vapeur et sa masse par unité de volume, nous avons opéré sur la phase gazeuse seule. Pour cela, le liquide introduit en quantité connue dans un volume limité est entièrement vaporisé.

Pour éviter de grosses causes d'erreurs, cette méthode nécessite une étude théorique préalable, qui permettra de se placer expérimentalement dans les meilleures conditions opératoires. Le point de rosée est fonction de la concentration de la phase vapeur.

Soit M la masse de la vapeur. Appelons V le volume occupé par M grammes de vapeur. La concentration est $\frac{M}{V}$.

Soit m la masse de liquide condensé nécessaire pour observer le point de rosée.

La masse de vapeur devient $M - m$ et sa concentration $\frac{M - m}{V}$. Une concentration de vapeur $\frac{M}{V}$ détermine une pression P_1 , à laquelle correspond un point de rosée t_1 .

A la concentration $\frac{M - m}{V}$ correspond une pression P_2 et un point de rosée t_2 . Le point de rosée théorique est t_1 , alors que la température donnée par le thermomètre de l'hygromètre correspond à t_2 .

Théoriquement, t_1 et t_2 seront toujours différents, si V n'est pas infiniment grand. Pratiquement, il est nécessaire de se placer dans des conditions telles que t_1 et t_2 soient très peu différents. Pour cela, il suffit que le rapport $\frac{m}{M}$ soit aussi petit que possible, en tous cas de l'ordre du centième.

On ne peut songer à augmenter M , c'est-à-dire le volume de la vapeur car, outre qu'on se heurte à de grosses difficultés expérimentales inhérentes à la manipulation de grands volumes, il n'en est pas moins vrai que les conditions d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur sont d'autant plus difficiles à réaliser que le volume est plus grand.

On est donc conduit à diminuer m , c'est-à-dire, d'une part, la surface de condensation et, d'autre part, l'épaisseur de la couche de liquide condensé. Or, celle-ci dépend de la nature du liquide, mais reste sensiblement constante pour un appareil déterminé.

Les précautions à prendre qui viennent d'être mises en évidence s'appliquent dans le cas où une quantité de liquide est vaporisée dans un volume fixe. Ce mode de détermination pourra s'appeler méthode statique.

Un deuxième procédé que nous appellerons méthode dynamique consiste à faire passer sur un hygromètre une vapeur de composition constante et connue. La vapeur étant continuellement renouvelée, il n'y aura plus à s'occuper du rapport $\frac{m}{M}$ puisque M devient, de ce fait, pratiquement illimité. La méthode dynamique permettra d'opérer sur des concentrations de vapeur très faibles.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° Essais préliminaires.

L'appareil utilisé se composait uniquement d'un ballon muni d'un ajutage permettant d'introduire un hygromètre à condensation.

L'hygromètre que nous avons fabriqué pour les mesures était du type d'Alluard. Il se composait de deux faces brillantes nickelées dont une seule pouvait être refroidie; l'autre était isolée par du mica et servait de comparaison. Chacune des faces mesurait environ deux centimètres carrés.

La détermination des points de rosée se fait de la façon suivante : Une quantité connue de liquide est introduite dans le ballon dans lequel on a préalablement fait le vide. Lorsque la vaporisation du liquide est totale, on refroidit l'hygromètre en faisant barboter de l'air dans de l'éther.

Si le liquide en expérience est de l'eau, lorsque la température de rosée est atteinte, on voit la surface refroidie de l'hygromètre se ternir. On note alors la température.

Si, au lieu d'opérer avec l'eau, nous opérons avec un liquide organique, ou avec l'un des corps dont l'étude nous a été confiée par le B.C.R.C.C.M., il n'est plus possible d'observer un changement d'aspect de la surface refroidie au moment où le point de rosée est atteint.

Si l'on continue à abaisser la température, le liquide condensé se détache sous forme de gouttes à l'extrémité inférieure de l'hygromètre.

La proportion de liquide condensé devient donc importante et les mesures perdent toute précision. Nous avons cherché les raisons de cette différence.

Nous savons qu'une goutte d'eau posée sur une surface solide plane propre ne s'étale pas, mais se rassemble sous forme de gouttelettes.

Dans le cas de l'hygromètre placé dans la vapeur d'eau, l'eau se dépose précisément sous forme de fines gouttelettes. On obtient ainsi une « buée » sur la surface polie de l'appareil. Ce phénomène se produit grâce à la grande valeur de la tension superficielle de l'eau.

Au contraire, les liquides organiques qui ont des tensions superficielles faibles s'étalent en couches uniformes et l'aspect de la surface sur lequel ils sont déposés n'est pas apparemment modifié.

Afin de nous rendre un compte exact de ce phénomène, nous avons déterminé les tensions superficielles de divers échantillons fournis par le B.C.R.C.C.M. et qui avaient déjà servi pour des essais sur moteurs. Ces résultats ont été obtenus avec le tensiomètre Leconte du Noüy.

Nous savons que le tensiomètre de Leconte du Noüy mesure la force qu'il faut exercer pour arracher un anneau en contact avec la surface d'un liquide.

L'appareil se compose d'un bras de levier fixé sur un fil de torsion. A l'extrémité du bras de levier est accroché un anneau de platine. On fait subir au fil une torsion suffisante pour provoquer l'arrachement de l'anneau de platine en contact avec le liquide dont on veut mesurer la tension superficielle. Celle-ci est lue directement sur un cadran gradué en dynes par centimètre.

Le fil de torsion est fixé au centre du cadran. Une rotation régulière du cadran est produite par un moteur électrique dont le mouvement est très

démultiplié. Un système d'interrupteur coupe le courant dès que l'anneau de platine se sépare du liquide.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Tensions superficielles mesurées à 15° C.

CORPS.	DYNES/CM.
Diacétone alcool.....	34,7
Oxyde d'isopropyle.....	21,6
Acétate d'éthyle.....	28,5
Mélange { Alcool 70 %.....	26,6
{ Essence 20 %.....	
{ Alcool butylique 10 %.....	
Mélange { Alcool 70 %.....	26,2
{ Essence 20 %.....	
{ Alcool propylique 10 %.....	
Mélange { Alcool 70 %.....	27
{ Essence 20 %.....	
{ Acétal « B » 10 %.....	
Acétal « B ».....	28,85
Acétone.....	28,90
Mélange { Alcool 70 %.....	27,05
{ Essence 20 %.....	
{ Oxyde d'isopropyle 10 %.....	
Acétal « A ».....	26,0
Mélange { Alcool 70 %.....	28,0
{ Essence 20 %.....	
{ Acétal « A » 10 %.....	
Mélange { Alcool 70 %.....	27,10
{ Essence 20 %.....	
{ Diacétone alcool 10 %.....	
Alcool propylique.....	22,8
Butanol.....	29,1
Ethanol hydraté.....	27,3
Mélange { Alcool 70 %.....	27,2
{ Essence 20 %.....	
{ Acétone 10 %.....	
Mélange { Alcool 70 %.....	28,1
{ Essence 20 %.....	
{ Acétate d'éthyle 10 %.....	
Mélange { 60 % Alcool.....	25,0
{ 40 % Ether éthylique.....	
Mélange { 80 % alcool.....	27,2
{ 20 % Ether éthylique.....	
Mélange { 50 % alcool éthylique.....	25,6
{ 50 % alcool méthylique.....	

Les résultats ci-dessus montrent que les liquides étudiés ont des tensions superficielles environ trois fois plus petites que celle de l'eau.

Nous sommes d'autant plus fondés à considérer notre explication comme exacte qu'il nous a été possible d'obtenir avec les carbures une condensation visible analogue à celle obtenue avec l'eau.

Nous savons, en effet, que la tension superficielle augmente suivant la loi d'Eötvoß lorsque la température diminue. Si la température de rosée est suffisamment basse, la valeur prise pour la tension superficielle peut être suffisamment élevée pour que le liquide condensé reste sous forme de gouttelettes.

Dans le cas des dérivés organiques, et afin de pouvoir noter avec le maximum de précision possible le début de la condensation, nous avons cherché à rendre visible, à l'aide d'un système d'optique, la pellicule liquide qui se condense sur l'hygromètre. Pour cela, un faisceau lumineux est envoyé sur la surface polie de l'hygromètre, le rayon réfléchi est reçu sur un écran.

Il est logique de penser qu'au moment de la condensation, l'aspect de l'image serait modifié. Les essais que nous avons effectués ont montré que si l'on observait bien en effet une variation de l'image, l'œil ne pouvait l'apprécier avec certitude.

Nous avons alors remplacé l'œil par une cellule photo-électrique sensible dont le courant était amplifié par une lampe à trois électrodes. Ce dispositif est susceptible de donner des résultats satisfaisants, mais son emploi est extrêmement délicat.

En effet : 1° Il nécessite une source lumineuse parfaitement constante; 2° Il est très difficile de supprimer les causes qui peuvent modifier le rayon lumineux en dehors de la condensation, comme par exemple, la non-homogénéité de l'atmosphère traversée par le rayon lumineux.

Devant les difficultés que présente l'emploi de l'hygromètre à condensation du type d'Alluard, force nous a été de l'abandonner.

Nous avons alors pensé utiliser des hygromètres à conductibilité électrique dont le principe est le suivant : si l'on produit une condensation de vapeur à la surface d'un corps isolant, cette surface devient conductrice de l'électricité (1).

LE ROLLAND et TCHANG-TE-LOU (*C. R.*, t. 194, 1932, p. 258), mettent en évidence le dépôt de vapeur au moyen d'oscillations de relaxation, avec comme détecteur, un téléphone ou une lampe à néon.

L. GRILLET (*Sc. Scientifique Bretagne*, t. 9, 1932, p. 16) provoque grâce à la conductibilité du film déposé, l'allumage d'une lampe à néon à lueur cathodique.

C'est ce dernier montage que nous avons utilisé avec le concours de M. GRILLET (L. GRILLET et R. TESSIER, *C. R.* 216, 1943, p. 874).

(1) Signalons l'hygromètre électrique décrit par F. W. DUNMORE (*J. Research N. B. S.* 20; 723, 744, 1938). — Deux fils de cuivre sont enroulés en spirale sur un tube de verre enduit d'un produit à base de chlorure de lithium. La résistance de ce produit varie avec l'état hygrométrique de l'air. Un milliampèremètre, après étalonnage, donne directement l'humidité atmosphérique.

Cet appareil, fait pour remplacer le psychromètre ou l'hygromètre à cheveux, ne peut convenir pour notre étude.

2° Étude de l'hygromètre à conductibilité électrique.

a. PRINCIPE.

Le principe est le suivant : Sur un tube de verre sont disposées deux électrodes espacées de quelques millimètres. S'il y a condensation entre ces deux électrodes, il sera possible de déceler le passage d'un courant, même si le liquide a une faible conductibilité électrique.

Dans l'hygromètre original décrit par L. GRILLET, les deux électrodes conductrices étaient constituées, soit par deux traits d'aluminium tracés sur une plaque de verre, soit par deux bandes métalliques.

Ces deux électrodes étaient réunies aux bornes d'une batterie d'accumulateurs de 100 volts. Sur le circuit se trouvait une lampe à néon qui servait d'indicateur de courant. Le circuit était tel qu'il y avait allumage de la lampe au moment de la condensation de la vapeur d'eau.

Nous avons d'abord utilisé un dispositif analogue au précédent. Les résultats ont été inconstants. En effet, la température de l'hygromètre est d'ordinaire de plusieurs degrés inférieure à la température de la vapeur dans laquelle il plonge. Or, les électrodes métalliques ayant une grande conductibilité thermique ont tendance, non pas à se mettre en équilibre de température avec l'hygromètre, mais avec la vapeur.

Dans ces conditions, le film liquide condensé entre les deux électrodes se trouve souvent rompu aux abords immédiats des électrodes, celles-ci se trouvant à une température supérieure à celle de rosée.

Le problème qui se posait donc était de trouver des électrodes de mauvaise conductibilité thermique, mais ayant une bonne conductibilité électrique. Le corps qui nous a semblé réaliser le mieux ces deux conditions est le graphite naturel.

Les électrodes en graphite naturel sont obtenues de la façon suivante :

Un tube de verre de 15 millimètres de diamètre environ est dépoli à l'émeril extérieurement suivant deux anneaux parallèles de 5 millimètres et espacés de quelques millimètres. Le graphite frotté sur les parties dépolies adhère assez fortement pour constituer deux bornes électrodes. Les prises de courant se font facilement en enroulant quelques tours de fils de cuivre sur les parties graphitées. On aura soin de placer ces fils du côté opposé à celui où se fait la condensation.

Dans ces conditions, le film liquide se forme sans discontinuité sur les parties graphitées et non graphitées. On est ainsi certain de réaliser un bon contact électrique entre la pellicule liquide et les électrodes.

En outre, il convient de remarquer que la conductibilité électrique entre les deux électrodes est assurée par le liquide. Il est donc nécessaire d'avoir un film d'épaisseur constante et sans déchirure.

Pour obtenir ce résultat, nous avons d'abord pensé à rendre le verre plus mouillable en le frottant avec des corps tels que le savon. Nous avons également essayé les acides gras, les huiles sulfonées.

Les surfaces ainsi préparées se modifient rapidement, de sorte qu'il convient de les nettoyer et de les repréparer après chaque détermination.

Nous avons trouvé plus avantageux d'utiliser un tube très propre. Pour cela, on le trempe rapidement dans une solution d'acide fluorhydrique au 1/10^e et on l'essuie avec un chiffon.

b. MONTAGE ÉLECTRIQUE.

Pour déceler le courant, nous avons songé d'abord à utiliser un appareil de mesure tel qu'un milliampèremètre sensible. L'emploi de cet appareil présente de grands inconvénients :

1° Une condensation abondante avec un liquide très conducteur peut donner lieu au passage d'un courant de 10 à 100 fois plus intense que le courant habituellement décelé et risque de détériorer l'appareil ;

2° Le dépôt du film se faisant progressivement et l'appareil de mesure ayant une inertie notable, il est difficile de noter avec précision le moment où commence le phénomène.

Ainsi, après quelques essais, sommes-nous revenus à l'emploi de la lampe à néon comme détecteur. Afin de mieux comprendre l'emploi de cette lampe à luminescence, nous rappelons rapidement ses caractéristiques principales, qui sont : la tension d'allumage et la tension d'extinction.

La *tension d'allumage* est le potentiel minimum qu'il faut appliquer aux bornes de la lampe pour qu'il y ait apparition d'une lueur. Ce potentiel est de l'ordre de 80 volts pour les lampes dites à basses tensions mais peut varier de plusieurs dizaines de volts, d'une lampe à une autre. Il dépend de trois facteurs :

- a. Nature des électrodes et de leur revêtement ;
- b. Disposition géométrique des électrodes ;
- c. Pression du gaz de remplissage.

Outre ces facteurs qui constituent les caractéristiques de construction de la lampe, la tension d'allumage varie un peu avec l'éclairement des électrodes. Cette variation est d'ailleurs très faible et est de l'ordre d'une fraction de volt.

Néanmoins, pour en tenir compte, la lampe est entourée de papier noir, sauf sur la partie qui sert à l'observation.

La *tension d'extinction* est le potentiel minimum pour lequel la lampe reste allumée. Celui-ci dépend, non seulement des mêmes facteurs que la tension d'allumage, mais, en plus, des caractéristiques électriques du circuit dans lequel la lampe est utilisée. Les deux potentiels d'allumage et d'extinction diffèrent en général d'une dizaine de volts.

Tant que la lampe n'est pas allumée, celle-ci ne laisse passer théoriquement aucun courant. En réalité, il est impossible d'isoler parfaitement un circuit et l'on constate toujours le passage d'un faible courant de fuite, qui était de l'ordre de 10^{-10} ampères dans nos expériences.

Au moment de l'allumage, la lampe laisse passer un courant très faible, de l'ordre de 10^{-6} ampères, mais qui est néanmoins suffisant pour donner une luminescence parfaitement visible de la lampe.

La lampe à néon constitue donc un détecteur très sensible. Nous utilisons une lampe du type Tunsgam 110-130, A 78-81 importé de Hongrie : type de lampe que nous avons choisi pour sa grande sensibilité. On obtient, en effet, avec de telles lampes un allumage visible pour un courant inférieur à 10^{-8} ampères.

Nous pouvons résumer ainsi les *avantages* de l'emploi de la lampe à néon :

- 1° Grande sensibilité;
- 2° Facilité d'observation;
- 3° Fragilité très réduite, prix minime.

En dehors des avantages précédents, il y a lieu de noter que la lampe à néon peut être utilisée en courant alternatif.

Ceci ne constitue pas un des moindres avantages de ce détecteur puisqu'on supprime ainsi l'emploi d'une batterie d'accumulateurs et qu'on utilise le secteur. Il exige cependant un certain nombre de conditions que nous avons pu réaliser après plusieurs séries d'essais, soit en courant continu, soit en courant alternatif.

C. VÉRIFICATION DU FONCTIONNEMENT DE L'HYGROMÈTRE A CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE EN COURANT CONTINU.

Pour vérifier la valeur des résultats donnés par l'hygromètre à conductibilité, nous avons opéré avec un corps pur.

Pour cela, un ballon de 3 litres est fermé par un bouchon de caoutchouc dans lequel passe un tube à robinet, le tube hygromètre et les sorties électriques bien isolées.

Le vide est fait dans le ballon grâce au tube à robinet. On introduit alors environ 100 centimètres cubes d'alcool absolu dans le ballon. On laisse l'équilibre s'établir entre les phases gazeuse et liquide, en ayant soin de maintenir la température de l'hygromètre à quelques degrés au-dessus de la température du liquide,

Un petit thermomètre enfermé dans le ballon permet à chaque instant de connaître la température du liquide. La vapeur étant saturante, la lampe à néon devra s'allumer pour une température de l'hygromètre égale à celle du liquide.

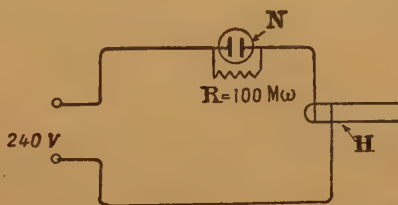


Fig. 2.

Nous avons utilisé comme source de tension une batterie d'accumulateurs fonctionnant 240 volts. Ici, en effet, comme le liquide condensé est peu conducteur, la tension de 100 volts utilisée dans le cas de l'eau est insuffisante pour provoquer un allumage correct de la lampe; le montage est celui de la figure 2 :

Résultats.

Le ballon et son hygromètre étaient plongés dans un bain d'eau à température constante. La température du bain étant de 20°, nous avons constaté qu'il y avait allumage de la lampe à néon à 20° 5.

Il y a donc une différence entre la température de rosée qui doit être de 20° et le résultat donné par notre hygromètre. Nous expliquons cette différence de la façon suivante : Nous savons qu'une surface de verre (ou d'un autre corps) en contact avec une vapeur adsorbe une certaine quantité de celle-ci.

L'intervalle compris entre des électrodes présente donc une certaine conductibilité et il peut y avoir allumage de la lampe avant qu'il y ait condensation réelle du liquide.

Ce serait là évidemment une cause importante d'erreur, mais, d'une part, il est facile de différencier les deux conductibilités et, d'autre part, de compenser le courant dû à l'adsorption. En effet, la couche adsorbée n'est que de l'ordre du μ et reste constante à une température donnée.

Au contraire, à température fixe, l'épaisseur de la couche liquide qui se forme à la saturation augmente continuellement jusqu'au moment du ruissellement du liquide. Il y a un changement très net dans la brillance de la lampe au moment de la formation de la couche condensée.

Nous préférons cependant effectuer le réglage de l'appareil de manière à n'avoir allumage de la lampe qu'à la température de rosée

Il suffit pour cela de shunter la lampe par une résistance de valeur convenable. Cette résistance doit être telle que le courant « d'adsorption » dérivé soit insuffisant pour provoquer l'allumage alors que le courant de « condensation » le produit.

Dans le cas de l'alcool et des liquides de conductibilité analogue, une résistance de 100 mégohms convient parfaitement.

Nous donnons ci-dessous un tableau montrant la variation de la température d'allumage avec la résistance placée aux bornes de la lampe à néon.

Température de l'alcool = 20°.

Tension appliquée = 240 volts.

Température d'allumage = 20° 5 sans résistance.

— — — = 20° 2 avec 300 mégohms.

— — — = 20° avec 100 —

— — — = 19° 9 avec 50 —

— — — = 19° 7 avec 25 —

Nous avons vérifié que 20° était bien la température correspondant à la saturation par deux procédés :

1° En maintenant la température à 20° 1, il ne se produit pas d'allumage. A 20°, il y a allumage et si l'on maintient cette température, on constate que la lueur de la lampe devient plus intense jusqu'au moment où le liquide condensé goutte.

2° A 19° 9, il y a un allumage intensif de la lampe, ce qui prouve que la température de rosée est dépassée. Nous avons tenu à vérifier que la résistance de 100 mégohms convenait également pour d'autres températures.

Voici les résultats obtenus au voisinage de 17° .

TEMPÉRATURE
DU LIQUIDE.

TEMPÉRATURE D'ALLUMAGE.

$16^{\circ} 6$	$\left\{ \begin{array}{l} 16^{\circ} 9 \text{ sans shunt} \\ 16^{\circ} 65 \text{ avec } 100 \text{ mégohms.} \\ 16^{\circ} 4 \text{ allumage intensif avec } 100 \text{ mégohms.} \end{array} \right.$
$16^{\circ} 2$	$\left\{ \begin{array}{l} 16^{\circ} 4 \text{ sans shunt} \\ 16^{\circ} 25 \text{ avec } 100 \text{ mégohms.} \\ 16^{\circ} 1 \text{ allumage intensif avec } 100 \text{ mégohms.} \end{array} \right.$
$16^{\circ} 4$	$\left\{ \begin{array}{l} 16^{\circ} 5 \text{ sans shunt} \\ 16^{\circ} 35 \text{ avec } 100 \text{ mégohms.} \\ 16^{\circ} 1 \text{ allumage intensif avec } 100 \text{ mégohms.} \end{array} \right.$
$16^{\circ} 6$	$\left\{ \begin{array}{l} 16^{\circ} 75 \text{ sans shunt.} \\ 16^{\circ} 6 \text{ avec } 100 \text{ mégohms.} \\ 16^{\circ} 4 \text{ allumage intensif avec } 100 \text{ mégohms.} \end{array} \right.$
$16^{\circ} 75$	$\left\{ \begin{array}{l} 16^{\circ} 9 \text{ avec shunt.} \\ 16^{\circ} 7 \text{ avec } 100 \text{ mégohms.} \\ 16^{\circ} 5 \text{ allumage intensif avec } 100 \text{ mégohms.} \end{array} \right.$
$18^{\circ} 9$	$\left\{ \begin{array}{l} 19^{\circ} 1 \text{ sans shunt.} \\ 18^{\circ} 9 \text{ avec } 100 \text{ mégohms.} \\ 18^{\circ} 75 \text{ allumage intensif avec } 100 \text{ mégohms.} \end{array} \right.$

Ces résultats démontrent que pour une tension de 240 volts l'écart entre la température du liquide et le point de rosée est inférieur ou égal au dixième de degré, ce qui peut être considéré comme suffisant, étant donné les produits que nous nous proposons d'étudier.

d. VÉRIFICATION DU FONCTIONNEMENT DE L'HYGROMÈTRE EN COURANT ALTERNATIF.

Pratiquement, l'emploi de batteries d'accumulateurs donnant 240 volts est malaisé, étant donné leur poids, leur encombrement et leur entretien.

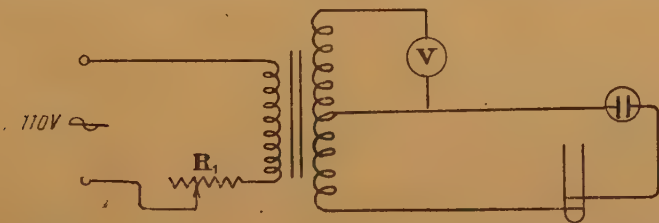


Fig. 3.

Le courant alternatif redressé par des couples « cuproxydes » ou des valves électroniques possède les mêmes inconvénients que le courant alternatif lui-même puisque le redresseur donne un courant pulsé.

Nous avons donc mis au point un appareil pouvant fonctionner en courant alternatif à 50 périodes par seconde. Le courant alternatif présente des avantages incontestables : facilité d'avoir une source de tension au voltage voulu grâce à l'emploi de transformateur ; par contre, il présente le défaut de donner des effets de self et de capacité qui se traduisent en fait par des courants de fuites.

Le schéma du montage électrique est représenté sur la figure 3.

Le transformateur que nous possédons donne une tension de 520 volts. Les deux enroulements primaire et secondaire sont séparés. L'enroulement secondaire comporte une prise médiane qui sert de point neutre. Le branchement se fait entre la prise médiane et une extrémité ; on dispose donc d'une tension de 260 volts.

Sur l'enroulement primaire est disposé en série une résistance variable, ce qui permet de modifier à volonté la tension au secondaire du transformateur.

Si l'on utilise le montage tel qu'il vient d'être indiqué, on trouve, comme dans le cas du courant continu, une température de rosée supérieure à la température réelle. Mais il y a plus : la lampe conserve un allumage faible, même quand le tube hygromètre est placé dans un ballon vide de toute vapeur.

Cet allumage faible est dû aux fuites par capacité. Nous avons remarqué que celles-ci proviennent surtout de l'hygromètre. En effet, lorsqu'il n'y a pas d'éther (ou autre liquide servant au refroidissement) dans le tube-hygromètre, la lampe ne s'allume pas. Si on remplace le liquide par du mercure, l'allumage est assez intense.

L'hygromètre se comporte à la manière d'un condensateur dont les armatures sont, d'une part, les deux électrodes graphitées et, d'autre part, le liquide servant au refroidissement, le verre jouant le rôle de diélectrique. On peut représenter schématiquement l'hygromètre de la façon indiquée sur la figure 4.

Pour compenser cette fuite, nous avons relié électriquement le liquide contenu dans le tube hygromètre au neutre du transformateur (c'est-à-dire le point milieu de l'enroulement secondaire).

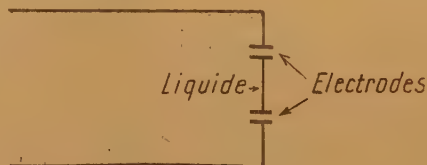


Fig. 4.

En réalité, si l'on réunit directement le liquide servant au refroidissement de l'hygromètre au point neutre du circuit, on diminue la sensibilité du système. Il faut intercaler une résistance dont la valeur dépend de la conductibilité électrique du liquide dont on veut déterminer le point de rosée.

De sorte qu'au lieu de supprimer complètement les fuites capacitaires, nous les réduisons de façon qu'à elles seules, elles ne puissent produire l'allumage de la lampe.

Le montage en courant alternatif est celui de la figure 5.

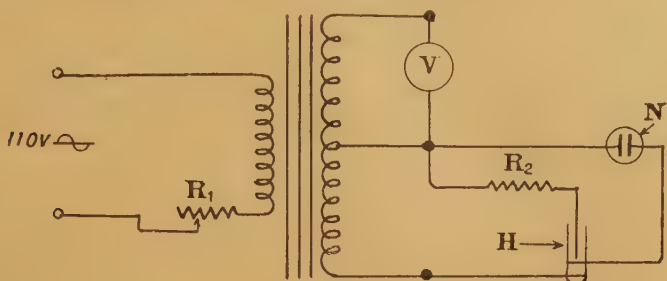


Fig. 5.

Pour déterminer la valeur de la résistance R_2 qui permet d'obtenir ce résultat, on opère de la même façon que dans les essais en courant continu, c'est-à-dire avec de l'alcool absolu à la température ordinaire.

Nous avons d'abord pris pour R_2 100 mégohms. Pour cette valeur, la lampe s'allume progressivement, de sorte qu'il est difficile d'apprécier le début d'allumage. Il se fait d'ailleurs à une température plus élevée que la température de rosée.

En faisant varier systématiquement R_2 , nous avons constaté que, pour le circuit et la lampe utilisés, la résistance de compensation permettant un allumage à la température de rosée était de 15 mégohms.

e. INFLUENCE DE LA VARIATION DE TENSION ÉLECTRIQUE
SUR LA DÉTERMINATION DU POINT DE ROSÉE.

La méthode de mesure étant basée sur la résistivité des pellicules de liquide condensé, nous avons étudié l'influence de la tension électrique sur l'allumage de la lampe.

Notons que les tensions indiquées dans le tableau ci-dessous sont des tensions efficaces données par un voltmètre. Pour être comparables aux tensions en courant continu, il faudrait multiplier par $\sqrt{2}$ puisque la lampe est sensible aux tensions instantanées.

Résistance de compensation $R = 15$ mégohms.

TEMP. DE ROSÉE.	TENSION.	TEMP. D'ALLUMAGE.
18° 15	260 volts	18° 15
	160 -	18° 10
18° 8	260 -	18° 30
	160 -	18° 70
19° 0	260 -	18° 95
	160 -	18° 80
19° 2	260 -	19° 20
	160 -	19° 00
20° 2	260 -	20° 2
	160 -	20° 1

Nous voyons qu'avec une tension suffisante, les déterminations sont correctes et que les variations (bien qu'actuellement importantes) de la tension du secteur sont sans influence sur les déterminations de température de rosée par la méthode décrite.

En effet, celles-ci n'atteignent qu'accidentellement une dizaine de volts, soit environ 25 volts pour la tension transformée, ce qui correspond à deux centièmes de degré environ.

f. INFLUENCE DE LA DISTANCE ENTRE LES ÉLECTRODES DE L'HYGROMÈTRE.

Nous avons déjà montré qu'il y avait intérêt à avoir la surface de condensation la plus petite possible.

A priori, il semble qu'il y ait avantage également au point de vue électrique de rapprocher le plus possible les électrodes puisque, dans ces conditions, la résistance du film condensé diminue.

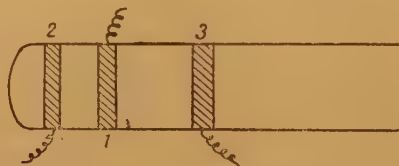


Fig. 6.

Pour examiner l'influence de l'écartement des électrodes, on s'est servi d'un tube (fig. 6) comportant trois anneaux graphités : 1, 2 et 3, de façon que 1 et 2 soient deux fois plus proches que 1 et 3.

Ce dispositif permet de changer d'électrodes sans apporter la moindre perturbation dans le système.

Nous avons constaté que les électrodes les plus éloignées ne donnaient pas une différence supérieure au vingtième de degré avec les plus rapprochées.

Ceci s'explique de la façon suivante :

Si on représente la résistance du liquide condensé entre 1 et 2 par $R_1 = \rho \frac{l}{s}$ où ρ est résistivité spécifique du liquide à la température de l'expérience, l la longueur du film liquide et s la section. La résistance du même liquide condensé entre 1 et 3 sera $2 R_1$.

Aux environs immédiats de la saturation, un très faible abaissement de température augmente considérablement l'épaisseur de la couche liquide condensée. La résistance du film devient alors faible par rapport à la résistance du circuit avant l'allumage de la lampe, de sorte que si l'on double la résistance du film, on modifie de façon inappréciable la température d'allumage.

Il n'y a donc pas lieu de rapprocher excessivement les deux électrodes, ce qui en rendrait la réalisation délicate.

La mise au point de l'appareil a été faite avec de l'alcool absolu et pour des caractéristiques électriques déterminées du circuit.

Nous avons fait le même réglage avec les corps purs que nous nous proposons d'étudier et qui serviront à obtenir des mélanges carburants.

La vérification des points de rosée a montré qu'il n'était pas nécessaire d'apporter de modification au réglage de l'hygromètre.

D'une façon générale, nous pourrions donc, sans modifier l'appareil, faire des déterminations de point de rosée sur tous les liquides ayant une conductibilité électrique analogue à celle de l'alcool pris pour référence.

g. MESURE DE LA RÉSISTIVITÉ ÉLECTRIQUE DES MÉLANGES LIQUIDES COMBUSTIBLES.

La mesure de la résistivité d'un liquide est assez délicate. Aussi avons-nous fait des mesures de résistivité relative par rapport à l'alcool, qui présentait pour nous la résistivité de référence.

Nous avons construit à cet effet une cellule conductrice constituée comme l'indique la figure 7.

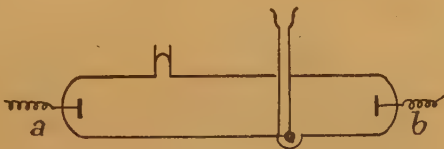


Fig. 7.

Les deux électrodes *a* et *b* sont reliées à une source de tension continue, l'une directement, l'autre par l'intermédiaire d'un galvanomètre shunté dont les déviations sont repérées sur une échelle graduée; on remplit d'abord la cellule avec de l'alcool; on fait varier le shunt du galvanomètre jusqu'à ce que le spot lumineux se fixe à la division 50 de l'échelle. On note la valeur du shunt. On sèche la cellule, puis on introduit le liquide à étudier. On note la valeur du shunt nécessaire pour ramener le spot à la division 50.

Soient :

r^2 la résistance du shunt du galvanomètre pour l'alcool;

r'^2 sa nouvelle valeur pour le deuxième liquide;

r^1 la résistance interne du galvanomètre;

R la résistivité absolue de l'alcool;

R' la résistivité absolue du mélange.

On établit facilement la relation :

$$\frac{R}{R'} = \frac{r_1 + r'^2}{r_1 + r^2} \times \frac{r_2}{r_1}$$

Voici les résultats obtenus :

		RÉSISTANCE R DE L'ALCOOL
		RÉSISTANCE R' DU MÉLANGE
Mélange	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool} \\ 20 \% \text{ essence} \\ 10 \% \text{ acétate d'éthyle} \end{array} \right.$	9,17
Mélange	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool} \\ 20 \% \text{ essence} \\ 10 \% \text{ acétone} \end{array} \right.$	7,79
Mélange	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool} \\ 20 \% \text{ essence} \\ 10 \% \text{ alcool propylique} \end{array} \right.$	9,14
Mélange	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool} \\ 20 \% \text{ essence} \\ 10 \% \text{ éther éthylique} \end{array} \right.$	8,52
Mélange	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool} \\ 20 \% \text{ essence} \\ 10 \% \text{ acétal « A »} \end{array} \right.$	12,29
Mélange	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool} \\ 20 \% \text{ essence} \\ 10 \% \text{ oxyde d'isopropyle} \end{array} \right.$	8,94
Paraldéhyde		0,81
Mélange	$\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool} \\ 20 \% \text{ essence} \\ 10 \% \text{ éther d'isopropyle} \end{array} \right.$	7,96

Nous pouvons remarquer que les mélanges précédents sont en moyenne neuf fois plus conducteurs que l'alcool. Pour ceux-ci, il n'y aura pas lieu d'apporter de modification au réglage de l'hygromètre. Cependant, avant d'étudier un liquide nouveau, il conviendra d'en évaluer la résistivité.

h. PERFECTIONNEMENT DU SYSTÈME DE DÉTECTION.

DISPOSITIF DÉFINITIVEMENT ADOPTÉ.

Le dispositif permettant la détermination des points de rosée que nous venons de décrire nous a donné de bons résultats tant que l'appareil de mesure s'est trouvé à l'air libre.

Cependant, comme nous nous proposons de déterminer également les pres-

sions partielles de vapeur au point de rosée, nous avons été obligé, afin d'avoir une température constante, de plonger tout notre appareil dans un grand thermostat rempli d'eau.

Cette immersion a eu pour résultat de modifier les courants de fuite et nous a obligé à changer le système de compensation adopté dans l'appareil primitif.

De tous les montages essayés, celui qui nous a donné les meilleurs résultats est représenté sur la figure 8.

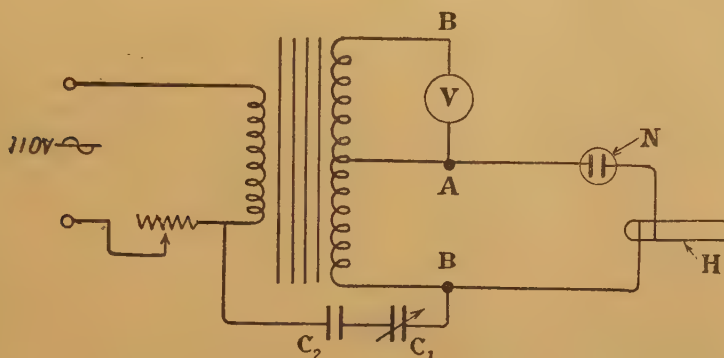


Fig. 8.

Nous avons supprimé la résistance de compensation et l'avons remplacée par une capacité placée entre le neutre de l'enroulement primaire et l'extrémité de l'enroulement secondaire du transformateur.

Si on fait varier cette capacité, on trouve qu'il y a allumage de la lampe au néon à partir d'une certaine valeur. Celle-ci est de l'ordre de $2/1.000^{\circ}$ de microfarad et varie peu avec la tension électrique appliquée entre A et B.

Pratiquement, nous opérons de la façon suivante :

La capacité est constituée par deux condensateurs C_1 et C_2 ; C_1 étant un condensateur variable à air de $0,5/1.000^{\circ}$ et C_2 un condensateur fixe isolé au mica de $2/1.000^{\circ}$ de microfarad.

Pour une tension d'environ 250 volts entre A et B, les capacités C_1 et C_2 en série produisent l'allumage de la lampe N sans qu'il y ait condensation sur le tube H, comme on peut d'ailleurs s'en assurer en déconnectant le tube hygromètre. Pour supprimer l'allumage de la lampe, on fait décroître C_1 .

Pratiquement, nous amenons le condensateur C_1 à la position minimum d'allumage. Puis nous diminuons d'une quantité correspondant à 2 ou 3 divisions du cadran du condensateur variable.

Le circuit électrique étant ainsi réglé, nous avons pu constater qu'une diminution très faible de la résistance de l'hygromètre entraînait l'allumage de la lampe à néon.

DESCRIPTION DES APPAREILS UTILISÉS POUR LA DÉTERMINATION DES POINTS DE ROSÉE.

Nous avons vu que les déterminations pouvaient se faire par deux méthodes, la méthode dynamique étant surtout indiquée pour les faibles concentrations de vapeur.

La méthode statique permet d'utiliser une très faible quantité de produit et présente en outre l'avantage de pouvoir donner la pression de vapeur correspondant au point de rosée.

Par contre, elle ne peut être utilisée pour les très faibles concentrations et ne permet pas, en général, de faire des mesures de point de rosée en dessous de -20° avec une aussi grande précision.

Méthode dynamique.

La difficulté d'emploi de cette méthode réside dans l'obtention d'un mélange gazeux de composition constante.

On ne saurait, en effet, avec des mélanges utiliser l'ébullition pour obtenir un tel résultat.

Le procédé que nous avons jugé le plus pratique consiste, comme dans les carburateurs, à provoquer la vaporisation rapide et totale du liquide finement pulvérisé.

Pour obtenir des mélanges de concentrations variables, on pourrait songer à utiliser pour chacune une pulvérisation appropriée, mais il est plus simple de faire, comme dans les moteurs à explosion, une modification de la richesse par adjonction d'air auxiliaire.

a. DESCRIPTION GÉNÉRALE DE L'APPAREIL.

L'appareil représenté par la figure 9, construit en pyrex est entièrement soudé ou pourvu de rodage. Il se compose essentiellement :

- 1° D'un pulvérisateur, qui fonctionne par dépression et entraîne de l'air que nous appellerons « air primaire carburé »;
- 2° D'un tube de diamètre intérieur voisin de 15 mm. contenant une résistance chauffante, par lequel arrive l'air auxiliaire que nous appellerons « air secondaire »;
- 3° D'un tube S de 40 mm. de diamètre, coudé en S, servant au mélange « air primaire carburé-air secondaire ». Ce tube est chauffé à une température suffisante pour provoquer la vaporisation immédiate des gouttelettes du liquide pulvérisé;
- 4° D'un ballon B d'un litre soudé à l'extrémité du tube S et dans lequel pénètre le tube hygromètre H;

Lorsque l'équilibre thermique est obtenu, le robinet pointeau R1 commandant l'introduction de l'air primaire et la pulvérisation est ouvert. On note à ce moment l'indication du compteur.

Un réglage préalable des robinets R1 et R2 permet d'obtenir la concentration voulue.

On fait alors la mesure du point de rosée.

L'interruption d'un essai se fait en fermant R1, ce qui arrête la pulvérisation. On note à ce moment l'indication du compteur à gaz et on coupe les circuits électriques.

Des pesées de la fiole avant et après expérience, ainsi que de l'indication du compteur, on calculera la concentration de la vapeur en grammes par litre.

Afin de diminuer l'influence de la phase de mise en route, on est obligé de prolonger l'expérience.

Une bonne détermination dure 20 minutes et exige un débit gazeux total voisin de 80 litres.

La consommation de liquide atteint environ 30 centimètres cubes.

Pendant la durée de l'expérience, il est possible de répéter plusieurs fois la détermination du point de rosée, celle-ci ne durant au plus que deux minutes.

Si l'opération est bien conduite, on doit trouver des températures de rosée identiques. On a ainsi une vérification simple du fonctionnement normal de l'appareil.

c. PRÉCISIONS DES MESURES EFFECTUÉES PAR LA MÉTHODE DYNAMIQUE.

1° *Mesure du volume gazeux.* — Le volume d'air est mesuré à la température ambiante, tandis que le mélange gazeux passant sur le tube hygromètre est à une température supérieure. Son volume n'est donc plus le même.

Il est très difficile de connaître avec précision la température du gaz au moment de son passage sur l'hygromètre.

D'autre part, la pression dans l'appareil varie en chaque point puisqu'on est obligé de maintenir une certaine dépression de façon à assurer la circulation du mélange gazeux. Il s'en suit que la correction de volume est délicate. Nous rapportons donc le volume mesuré au compteur à la température de rosée.

2° *Mesure de la concentration.* — Au moment de l'ouverture du robinet pointeau R1 produisant la vaporisation du liquide, il y a une perturbation dans la pression régnant dans l'appareil.

Il faut quelques instants pour que l'équilibre s'établisse. Durant tout ce temps de stabilisation, le poids de liquide vaporisé par unité de volume d'air a varié. Il se traduit en définitive par une erreur dans le calcul de la concentration de la vapeur.

Pour en diminuer l'importance, et comme nous l'avons déjà dit, nous prolongeons l'expérience une vingtaine de minutes.

Les autres causes d'erreurs communes aux deux méthodes seront étudiées dans la précision des mesures effectuées en méthode statique.

L'utilisation de la méthode dynamique qui paraissait séduisante à première vue puisqu'elle se rapprochait des conditions pratiques d'emploi des carburants, conserve en fait de nombreuses imprécisions et les erreurs qu'elle introduit sont difficiles sinon impossibles à estimer et par suite, à corriger.

Cette méthode nous a donné des résultats satisfaisants, mais consomme de grandes quantités de produits, et nous avons, pour cette raison, été obligé de l'abandonner au profit de la méthode statique.

Méthode statique.

PRINCIPE.

La vaporisation complète d'une masse déterminée de liquide est produite dans un volume connu.

Un tube hygromètre pénètre à l'intérieur de l'appareil et permet de déterminer le point de rosée.

On effectue la vaporisation dans le vide, de manière, d'une part, à obtenir une vaporisation rapide, et d'autre part, à pouvoir mesurer la pression de vapeur du mélange (1).

DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'appareil établi en pyrex, est représenté figure 11. Il est plongé entièrement dans un grand thermostat d'une centaine de litres. Le support de l'appareil est perforé, de manière à assurer l'égälisation de température du bain.

La partie essentielle de l'appareil est constituée par un ballon de deux litres muni de deux tubulures A et C, terminées par un rodage normalisé. Sur l'une, vient se fixer le tube hygromètre H avec ses sorties électriques *e*; sur l'autre, un disposiif F permettant l'introduction successive d'ampoules contenant des poids connus du liquide à étudier.

Un manomètre à mercure M est soudé à la partie inférieure de la tubulure C; un réservoir auxiliaire à mercure R relié au manomètre par un piège à air intermédiaire, permet de maintenir fixe le niveau du mercure dans la branche droite du manomètre.

TUBE HYGROMÈTRE.

Le tube hygromètre (fig. 12) est soudé sur un rodage normalisé. Les sorties

(1) Théoriquement, la présence de l'air ne doit pas modifier la température de rosée puisque celle-ci ne dépend que de la concentration de mélange carburant.

Néanmoins, nous avons tenu à vérifier expérimentalement ce fait. Il suffit pour cela de faire d'abord une mesure, l'appareil étant parfaitement privé d'air avant l'introduction du liquide à étudier, puis de laisser ensuite entrer progressivement de l'air sec dans l'appareil.

L'expérience a montré que la température de rosée restait la même quelle que soit la quantité d'air introduite. Ceci justifie l'emploi de la méthode dynamique, mais cette dernière ne donne que la température de rosée en fonction de la concentration et ne permet pas la mesure des pressions partielles.

électriques se font par deux ajutages soudés de chaque côté du rodage. L'étanchéité est assurée par des soudures pyrex-tungstène.

Nous avons vu qu'il était nécessaire d'offrir à la condensation une surface,

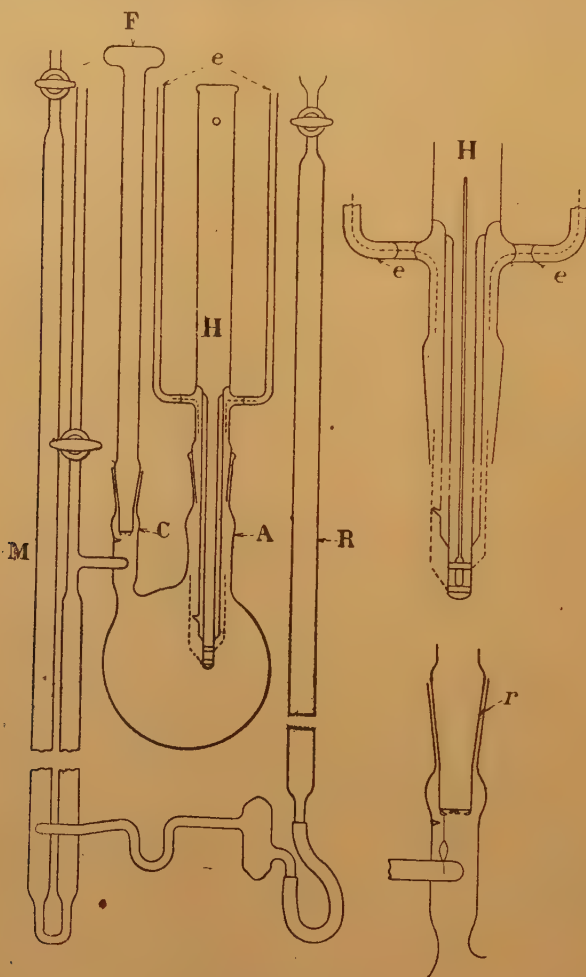


Fig. 11 à 13.

la plus petite possible. Nous avons donc évité toute condensation en dehors des parties graphitées et de l'intervalle qu'elles limitent. Pour cela, le tube hygromètre est entouré d'une double enveloppe dans laquelle on a fait le vide.

SYSTÈME D'INTRODUCTION DU LIQUIDE.

Il convient d'introduire une quantité connue de liquide dans un appareil vide d'air.

Si l'introduction se fait à l'aide d'un tube entonnoir pourvu d'un robinet, il y a presque toujours une erreur considérable du fait que le liquide reste par capillarité, aussi bien sur les parois du tube que dans le boisseau du robinet. Comme les quantités de liquide introduit sont en général inférieures à 1 gramme et que la quantité qui reste par capillarité est de l'ordre de 100 milligrammes, il est possible d'avoir des erreurs dépassant 10 p. 100, ce qui est inadmissible.

Aussi, l'introduction du liquide se fait-elle à l'aide de petites ampoules scellées.

Nous avons jugé avantageux de pouvoir introduire successivement plusieurs ampoules sans avoir à ouvrir l'appareil et à refaire le vide.

Le système adopté est représenté par la figure 13. Il se conçoit aisément. Le rodage r est terminé par un fond plat sur lequel sont soudés quatre petits crochets en verre. Nous accrochons les ampoules à ceux-ci par l'intermédiaire d'un fil d'acier. (L'acier présente le double avantage de ne pas être attaqué par le mercure et de pouvoir être extrait du ballon au moyen d'un aimant.)

Par rotation du rodage r , le fil d'acier vient heurter une pointe de « Vigreux »; l'ampoule tombe et se brise contre la paroi du ballon.

Pratiquement, comme l'appareil est entièrement plongé dans le thermostat, la manœuvre du rodage r se fait au moyen de la clef F (fig. 11).

Détail d'une expérience.

Une détermination nécessite les opérations suivantes :

1° Les ampoules sont préparées, remplies et pesées.

Nous avons essayé plusieurs formes d'ampoules. Celle qui nous a donné entière satisfaction est la forme classique avec deux extrémités effilées. Le corps cylindrique de l'ampoule est terminé d'un côté par un tube fermé assez fin pour qu'il se brise lors de la chute de l'ampoule dans l'appareil; l'autre extrémité de l'ampoule se termine par une tige capillaire, de manière qu'il soit possible de sceller facilement l'ampoule sans risque de voir le verre se souffler.

Pour assurer la rupture de la pointe effilée des ampoules nous les lestons en y introduisant environ $1/10^e$ de centimètre cube de mercure propre et sec.

Pour éviter toute trace d'humidité, nous laissons quelque temps les ampoules lestées dans une cloche vide de gaz en présence de O^5P^2 , puis nous les pesons. Elles sont ensuite remplies de liquide par deux procédés.

Dans le cas de liquides purs, la partie ouverte de l'ampoule est immergée dans une capsule contenant le liquide; le tout est mis sous une cloche où l'on fait le vide. En rétablissant la pression dans la cloche, l'ampoule se remplit.

Dans le cas des mélanges, pour éviter une modification de composition du liquide, on plonge l'ampoule dans le liquide refroidi. Par contraction du gaz, l'ampoule se remplit de liquide.

Les ampoules remplies de liquide sont scellées au chalumeau, puis pesées. Par différence des deux pesées, nous avons le poids du liquide.

2° Quatre ampoules sont suspendues aux crochets en verre solidaires du rodage r .

3° On fait le vide dans l'appareil et dans le manomètre au moyen d'une trompe à vapeur de mercure à trois étages.

4° On contrôle le vide.

5° L'appareil étant vidé de tout gaz, nous amenons la température du thermostat à au moins 5 degrés au-dessus de la température de rosée supposée; ceci, afin d'assurer la vaporisation totale du liquide.

6° Nous faisons tourner le rodage d'un quart de tour pour faire tomber la première ampoule. Le liquide se vaporise presque immédiatement et il s'établit dans l'appareil une certaine pression.

7° A l'aide du réservoir auxiliaire de mercure R, on amène le niveau du mercure à une position repérée, de manière que le volume total de l'appareil reste constant dans toutes les expériences. Nous admettons que le liquide est entièrement vaporisé lorsque la pression ne varie plus.

8° On ramène le niveau du mercure de la branche droite à la position repérée s'il y a lieu, puis on fait la lecture de la pression au cathétomètre à deux lunettes.

9° Le circuit électrique étant fermé, nous refroidissons alors doucement le tube hygromètre, jusqu'à ce qu'il y ait allumage de la lampe à néon. A ce moment, nous notons la température indiquée par le thermomètre contenu dans le tube hygromètre.

10° Si la mesure a été bien conduite, la pression ne doit pas varier sensiblement au moment de l'allumage. Pour le vérifier, on procède à une nouvelle lecture de la pression aussitôt après l'allumage. Ensuite, nous continuons à refroidir de quelques dixièmes de degré en dessous de la température d'allumage. Nous devons noter alors une diminution sensible de la pression.

11° Nous répétons les mêmes opérations pour les ampoules suivantes, sans toutefois refaire le vide dans l'appareil.

La masse de vapeur est égale à la somme des masses liquides contenues dans les ampoules. On connaît donc ainsi : le point de rosée, la masse de vapeur, et par suite, sa concentration, et enfin la pression de vapeur à la température de rosée.

Quand toutes les ampoules sont tombées, nous procédons aux déterminations de points de rosée en fonction de la pression. Pour cela, nous diminuons la concentration par aspirations ménagées de vapeur.

Outre les résultats que cette dernière opération nous donne, elle permet une vérification des premières mesures.

Appareils accessoires.

Thermostat. — Plutôt que de plonger dans un bain à température constante seulement la partie de l'appareil contenant la vapeur, nous avons préféré utiliser un thermostat de grande dimension pouvant contenir l'appareil entier, en particulier le manomètre.

De cette façon, nous diminuons les erreurs pouvant être commises sur les différentes corrections de dilatation.

Ce thermostat est constitué par une cuve parallélépipédique de 110 centimètres de hauteur, 35 centimètres de largeur et 30 centimètres d'épaisseur, sa capacité est de 115 litres environ.

Deux des faces de la cuve sont fermées par des glaces en verre « Sécurité ». Le thermostat est chauffé au gaz et électriquement.

Le bain est constitué par de l'eau distillée, rendue alcaline par un peu de borate de soude, de manière à diminuer les corrosions.

La température du bain est rendue homogène grâce au brassage assuré par un agitateur à turbine de 45 millimètres de diamètre et 80 centimètres de long, placé dans le thermostat et actionné électriquement.

Pompes à vide. — Désirant obtenir rapidement un vide assez poussé, nous avons eu toute satisfaction avec les pompes à vapeur de mercure.

Nous avons utilisé une pompe à diffusion construite par M. SCHMITT. Cette pompe possède un débit remarquable et donne un vide poussé. Elle est amorcée par un premier étage à viscosité d'un système classique.

La vérification du vide peut être faite au moyen d'un tube à décharge étalonné avec une jauge de Gaëde.

Purification du mercure. — Le mercure, après traitement à l'acide azotique étendu, a été distillé deux fois dans le vide sec. Il est conservé sous l'acide sulfurique concentré.

PRÉCISIONS DES MESURES EFFECTUÉES PAR LA MÉTHODE STATIQUE.

Les causes d'erreur inhérentes à cette méthode peuvent se diviser en deux catégories : les erreurs dans la mesure de la pression et les erreurs dans la détermination du point de rosée.

— 1° PRESSION.

Les ampoules ayant été remplies sous un vide partiel, le liquide n'occupe jamais entièrement la totalité de l'ampoule.

Il reste toujours une petite phase vapeur. Toutefois, la quantité d'air contenue dans cette phase, ainsi que les gaz dissous dans le liquide ne dépassent pas 1/20^e de centimètres cubes.

L'introduction de cet air, sans modifier le point de rosée, augmente la pression.

Le volume de l'appareil étant de 2 l. 250, l'erreur commise dans la mesure de la pression sera de l'ordre de :

$$\frac{760 \times \frac{1}{20}}{2.250} = 17/1.000^{\circ}, \text{ soit moins de } 2/100^{\circ} \text{ de mm de Hg.}$$

La lecture de la pression faite au micromètre oculaire s'effectue avec quelques centièmes de millimètres d'erreur.

En outre de la lecture proprement dite, la détermination de la pression est sujette à trois causes d'erreurs : dilatation du gaz contenu dans l'appareil, — dilatation du mercure, — forme des ménisques, latitude et altitude du lieu où sont faites les mesures ; — dilatation de la tige du cathétomètre.

a. *Dilatation du gaz contenu dans l'appareil.* — Nous avons vu que pour assurer la vaporisation complète, nous maintenions la température du thermostat à au moins 5° au-dessus du point de rosée prévu.

A l'allumage de la lampe, il n'y a pas de diminution sensible de la pression ; il est donc plus commode de mesurer la pression avant de refroidir le tube hygromètre.

Toutefois, la pression lue à ce moment devra être corrigée de la dilatation du gaz.

Soit t_R la température de rosée.

t_B la température du thermostat.

p_B la pression lue et P_R la pression correspondant au point de rosée.

Nous aurons :

$$\frac{p_B}{1 \times \alpha t_B} = \frac{P_R}{1 \times \alpha t_R}$$

D'où :

$$P_R = \frac{p_B (1 \times t_R)}{1 \times \alpha t_B}$$

Cette correction est importante et peut atteindre plusieurs millimètres.

b. *Dilatation du mercure.* — Les pressions en millimètres de mercure sont comprises pour du mercure à 0°.

Soit D_0 et D_t les densités du mercure à 0 et t° degrés, h_0 la pression à 0° et h la pression lue.

$$h_0 D_0 = h D_t = h \frac{D_0}{1 + \alpha t}$$

D'où :

$$h_0 = \frac{h}{1 + \alpha t}$$

α étant le coefficient de dilatation cubique du mercure.

Nous négligerons les termes du second ordre et nous prendrons pour valeur de α : $1,8169 \cdot 10^{-4}$.

c. *Correction de latitude, altitude et dilatation de la tige du cathétomètre.* — La correction d'altitude est négligeable; la correction de latitude modifie la pression exprimée en hauteur de mercure de $\Delta h = 3 \cdot 10^{-4} h$.

Nos pressions étant inférieures à 15 centimètres, la correction sera au plus de 0 mm. 05.

d. *Formes des ménisques.* — Afin d'éviter d'introduire une nouvelle correction dans nos mesures, nous avons pris pour constituer le manomètre, deux tubes d'un diamètre intérieur assez grand (20 mm.) et égal pour pouvoir négliger la différence entre les deux ménisques.

Cette différence est négligeable, à condition qu'avant la lecture de la pression, les deux ménisques se soient déplacés dans le même sens. Ceci est facilement réalisable grâce au réservoir auxiliaire R.

La visée des ménisques est facilitée par un éclairage intense fourni par un projecteur.

2° TEMPÉRATURE.

a. *Erreur des thermomètres.* — La température du thermostat peut être prise avec une bonne exactitude; nous ne sommes limités que par la précision du thermomètre qui est au moins égale au cinquième de degré.

Nous avons d'ailleurs comparé nos thermomètres à un thermomètre étalon et tenu compte des corrections.

Le thermomètre plongé dans le tube hygromètre et servant à la lecture du point de rosée est un thermomètre de précision, gradué en dixièmes de

degré. Nous avons fait les corrections de zéro et d'étalonnage. Ces corrections peuvent atteindre 0°27.

La température lue sur le thermomètre correspond à celle du liquide servant au refroidissement du tube hygromètre, alors que le point de rosée correspond à la température de la surface extérieure du tube hygromètre.

Pour éviter une trop grande différence, nous avons pris un tube de verre mince, et nous refroidissons lentement, de manière à permettre l'égalisation de température entre les deux parois du tube.

La vapeur étant à une température plus élevée que le point de rosée, cette différence entraîne deux causes d'erreur.

1° Il peut y avoir rayonnement sur le réservoir du thermomètre. Ceci tendrait à neutraliser l'erreur due à la différence de température entre les deux parois du tube hygromètre.

2° Au moment de la condensation, le liquide et la vapeur ne sont pas à la même température; l'écart est de l'ordre de 5°.

Théoriquement, la règle de phases ne s'applique qu'aux équilibres et en toute rigueur, nous ne mesurons pas la température de rosée.

Afin d'apprécier l'importance de l'erreur ainsi introduite, nous avons étudié la modification du point de rosée en fonction de l'excès de température du thermostat (donc de la vapeur).

Nous avons fait varier systématiquement la température du thermostat en conservant constante la concentration de la vapeur.

Les résultats ont été les suivants :

POINT DE ROSÉE.

TEMPÉRATURE DU THERMOSTAT.

7	10°
7	16°5
7,05	20°
6,95	19°
7	38°
7	41°5

Le point de rosée reste identique aux erreurs expérimentales près. L'excès de température de la vapeur n'influe donc pas pratiquement sur le point de rosée.

2° *Poids de liquide condensé sur le tube hygromètre.* — Nous avons cherché à nous faire une idée de la quantité de liquide qui était condensée sur le tube hygromètre au moment de l'allumage de la lampe à néon.

Nous avons introduit dans l'appareil des quantités d'alcool éthylique de plus en plus petites jusqu'à ce que l'allumage de la lampe ne se fasse plus.

Nous avons constaté que pour une masse de liquide de 0 gr. 0005, l'allumage se faisait encore très bien. Ceci prouve que la quantité de liquide condensé nécessaire à l'allumage de la lampe est bien inférieure à 0 mg. 5.

La masse moyenne de liquide utilisée pour une expérience étant en moyenne

de 0 gr. 300, le rapport $\frac{\text{masse condensée}}{\text{masse totale}}$ est inférieur à $\frac{1}{600}$.

RÉSULTATS OBTENUS.

Alcool éthylique.

Nous avons fait d'abord des essais sur un corps pur. L'alcool éthylique entrant pour une grande proportion dans la composition des mélanges fournis par le B.C.R.C.C.M., nous l'avons choisi pour les premières déterminations.

La pression de vapeur d'un corps pur étant indépendante du rapport phase gazeuse / phase liquide, nous pourrions donc comparer nos résultats aux valeurs déjà données pour les pressions en fonction de la température.

Dans le tableau I, nous avons indiqué : dans les 1^{re} et 5^e colonnes, le poids de liquide introduit dans l'appareil (méthode statique) et les pressions de vapeur mesurées ; dans les 2^e et 6^e colonnes, les mêmes valeurs calculées ; dans les 3^e et 7^e colonnes, les différences entre les nombres mesurés et calculés.

Nous avons calculé les pressions de vapeur par la formule d'Antoine (C.R. 107, p. 681, 1888). Cette formule est intéressante car elle donne également pour les mélanges des résultats très satisfaisants (M. SCHMITT, *Recherches sur la vaporisation des carbures d'hydrogène et des mélanges de carbures* [thèse Paris 1934]).

Il était avantageux de relier aussi par une formule la concentration de la vapeur à la température. La formule d'Antoine nous a donné satisfaction pour les corps purs et les mélanges.

En remplaçant le logarithme de la pression par le logarithme de la concentration de la vapeur, nous avons :

$$\log \frac{M}{V} = A - \frac{B}{C + t} = \log \gamma.$$

Les valeurs des constantes d'ajustement A, B et C sont calculées à l'aide de trois nombres expérimentaux. Par exemple, pour l'alcool éthylique, nous avons pris les températures — 0,3, + 30,9 et 38,7 et les valeurs de γ correspondantes. Nous avons obtenu la formule suivante :

$$\log \frac{M}{V} = 6,32617 - \frac{17,779}{2743,3 + t}$$

La valeur des constantes varie avec les nombres expérimentaux choisis pour leur calcul. Il convient donc de ne pas attacher une importance trop grande à leur valeur absolue.

Dans le tableau II, nous avons calculé les pressions et les concentrations de vapeur pour des températures allant de 5 en 5° depuis — 10° jusqu'à + 40° ; dans la 4^e colonne, nous avons indiqué les pressions données par Young et Ramsay pour les mêmes températures.

TABLEAU I.

Résultats obtenus avec l'alcool éthylique.

GRAMMES DE VAPEUR POUR 2 L. 250.			POINTS de ROSÉE.	PRESSIONS DE VAPEUR EN MM.		
Mesurés.	Calculés.	Différences.		Mesurées.	Calculées.	Différences.
0,067	0,067	0,000	— 18,7	3,1	2,7	0,4
			— 10,8	5,2	5,1	0,1
			— 5,3	7,7	7,7	0,0
			— 0,3	11,1	11,06	0,04
			16,5	34,0	34,0	0,0
			18,7	39,3	39,0	0,3
			19,1	41,9	40,0	1,9
			19,8	41,5	41,7	0,2
0,336	0,349	0,013	23,7	51,1	52,9	1,8
			24	53,5	53,9	0,4
			26,3	61,3	61,8	0,5
			27,5	66,1	66,3	0,2
			27,6	66,0	66,6	0,6
			27,8	66,9	67,4	0,5
			28,1	68,3	68,6	0,3
			28,7	70,1	71,0	0,9
0,370	0,384	0,014	29,0	71,6	72,3	0,7
0,401	0,403	0,002	29,5	73,0	74,4	1,4
0,404	0,414	0,010	30,1	76,7	77,0	0,3
0,427	0,427	0,000	30,5	77,6	78,8	1,2
0,445	0,445	0,000	30,9	80,1	80,4	0,3
			34,1	94,8	96,6	1,8
			34,2	98,2	97,2	1,0
			37,1	113,2	114,1	0,9
0,589	0,607	0,018	37,2	117,1	114,8	2,3
0,613	0,610	0,003	38,7	122,3	124,6	2,3
0,656	0,656	0,000	40	133,6	133,6	0,0

TABLEAU II.

Pressions et concentrations de vapeur de l'alcool éthylique.

TEMPÉRATURE DE ROSÉE.	PRESSIONS EN MM.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.	RAMSAY ET YOUNG.
— 10°	5,4	0,014	
— 5°	7,9	0,021	
0°	11,3	0,030	12,24
+ 5°	16,0	0,043	
10°	22,4	0,060	23,73
15°	30,9	0,081	
20°	42,3	0,109	43,79
25°	57,2	0,144	
30°	76,6	0,188	78,11
35°	101,6	0,242	
40°	133,6	0,310	133,4

Dans le tableau III se trouvent les concentrations de vapeur et les points de rosée calculés pour les pressions allant de 5 à 140 millimètres.

TABLEAU III.

Concentration de vapeur et point de rosée de l'alcool éthylique.

PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.	POINTS DE ROSÉE.
5	0,013	- 11,05
10	0,027	- 1,7
20	0,053	+ 8,3
40	0,103	19,1
60	0,151	25,8
80	0,196	30,75
100	0,239	34,7
120	0,282	38,0
140	0,316	40,9

Nous avons représenté graphiquement la concentration de la vapeur en fonction de la température de rosée (fig. 14).

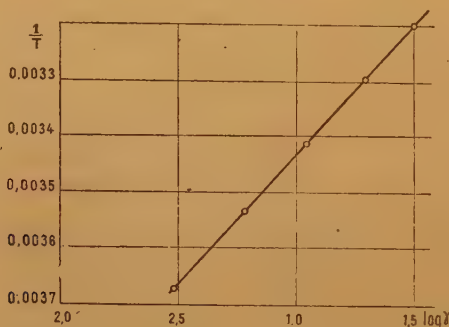


Fig. 14. — Résultats obtenus avec l'alcool éthylique.

Au lieu de prendre pour coordonnée la température et la concentration, nous portons en abscisse le logarithme de la concentration et en ordonnée l'inverse de la température absolue.

Nous obtenons, comme il était prévisible, des droites.

MÉLANGES.

Nous donnons les résultats obtenus avec les mélanges fournis par le B.C.R.C.C.M. Les calculs des pressions et des concentrations de vapeur ont été effectués par la formule d'Antoine. Les résultats sont donnés par les tableaux IV à XXI et les figures 15 à 20.

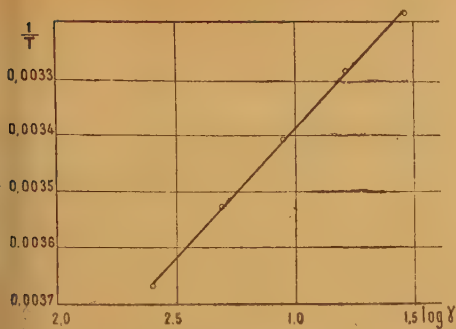


Fig. 15. — Résultats obtenus avec l'éthanol hydraté.

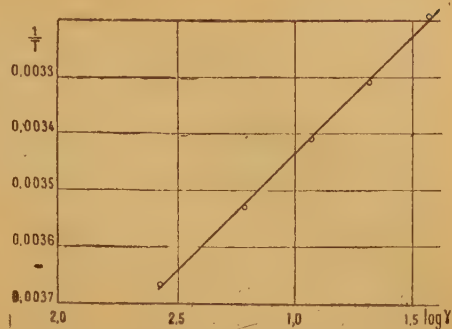


Fig. 16. — Résultats obtenus avec le mélange $\left\{ \begin{array}{l} 10 \% \text{ acétate A.} \\ 20 \% \text{ essence.} \\ 70 \% \text{ alcool.} \end{array} \right.$

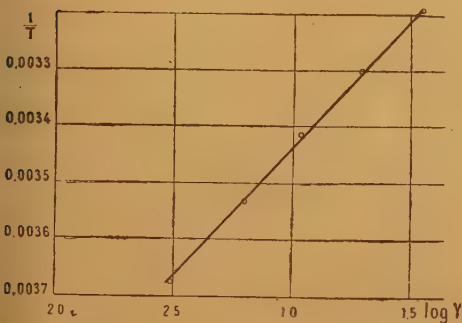


Fig. 17. — Résultats obtenus avec le mélange $\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool.} \\ 20 \% \text{ essence.} \\ 10 \% \text{ alcool éthylique.} \end{array} \right.$

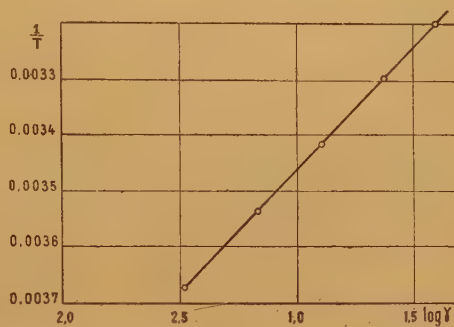


Fig. 18. — Résultats obtenus avec le mélange $\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ d'alcool.} \\ 20 \% \text{ d'essence.} \\ 10 \% \text{ oxyde d'isopropyle.} \end{array} \right.$

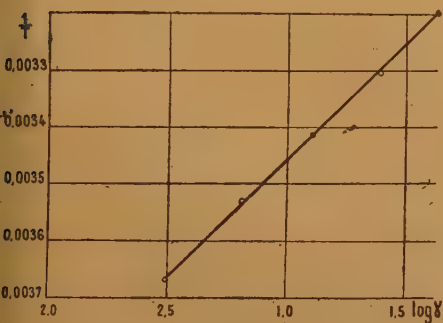


Fig. 19. — Résultats obtenus avec le mélange $\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool.} \\ 20 \% \text{ essence.} \\ 10 \% \text{ acétate d'éthyle.} \end{array} \right.$

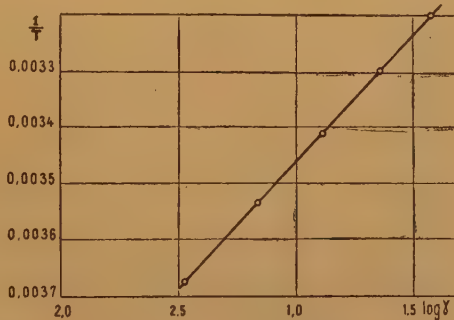


Fig. 20. — Résultats obtenus avec le mélange $\left\{ \begin{array}{l} 50 \% \text{ alcool méthylique.} \\ 50 \% \text{ alcool éthylique.} \end{array} \right.$

TABLEAU IV.

Résultats obtenus avec l'«éthanol hydraté».

GRAMMES DE VAPEUR POUR 2 L. 250.			POINTS de ROSÉE.	PRESSIONS DE VAPEUR EN MM.		
Mesurés.	Calculés.	Différences.		Mesurées.	Calculées.	Différences.
			0,5	9,1	11,3	2,2
0,082	0,082	0,000	5,0	15,5	15,5	0,0
			9,8	20,3	21,4	1,1
0,124	0,123	0,001	11,8	24,1	24,4	0,3
0,164	0,149	0,015	15,0	31,4	29,9	1,5
			17,9	35,8	35,8	0,0
			18,0	35,2	36,2	0,9
			21,6	42,9	45,1	2,2
			22,6	45,4	57,9	2,5
0,266	0,255	0 011	24,2	52,3	52,7	0,4
0,304	0,304	0,000	27,2	60,5	62,9	2,4
			28,6	67,7	68,3	0,6
			28,6	68,3	69,1	0,8
0,426	0,419	0,007	32,8	85,1	86,8	1,7
0,548	0,526	0,022	36,8	108,4	108,4	0,0
0,582	0,582	0,000	38,6	119,1	119,6	0,5

TABLEAU V.

Pressions et concentrations de vapeur de l'éthanol hydraté.

TEMPÉRATURES DE ROSÉE.	PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.
— 10	5,2	0,014
0	10,9	0,027
+ 5	15,5	0,036
10	21,7	0,049
15	29,9	0,065
20	40,9	0,088
25	55,3	0,118
30	74,0	0,158
35	98,2	0,210
40	129,0	0,280

TABLEAU VI.

Concentrations de vapeur et point de rosée de l'éthanol hydraté.

PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.	POINTS DE ROSÉE.
5	0,014	— 10,7
10	0,025	— 1,3
20	0,046	+ 8,7
40	0,086	19,6
60	0,128	26,4
80	0,171	31,3
100	0,214	35,3
120	0,259	38,6
140	0,305	41,5

TABLEAU VII.

Résultats obtenus avec le mélange { $\begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool.} \\ 20 \% \text{ essence.} \\ 10 \% \text{ Acétal «A».} \end{array}$

GRAMMES DE VAPEUR POUR 2 L. 250.			POINTS de ROSÉE.	PRESSIONS DE VAPEUR EN MM.		
Mesurés.	Calculés.	Différences.		Mesurées.	Calculées.	Différences.
			— 13,0	4,4	4,5	0,1
			— 10,0	5,6	5,5	0,1
			— 9,5	9,0	8,9	0,1
0,080	0,063	0,017	0	11,3	11,5	0,2
0,108	0,108	0,000	+ 6,8	19,0	18,3	0,7
			7,2	19,4	18,8	0,6
0,152	0,147	0,005	11,0	24,3	24,1	0,2
0,162	0,178	0,016	13,8	28,7	28,8	0,1
0,227	0,216	0,009	16,8	33,0	34,8	1,8
			18,0	36,2	37,5	1,3
0,264	0,248	0,016	18,8	40,6	39,4	1,2
0,302	0,281	0,021	20,8	46,5	44,5	2,0
0,371	0,371	0,000	25,4	59,5	58,5	1,0
0,377	0,402	0,025	26,8	62,0	63,5	1,5
0,488	0,481	0,008	30,0	76,3	76,3	0,0
0,559	0,559	0,000	32,8	88,6	89,3	0,7
0,641	0,595	0,046	34,0	95,5	95,5	0,0

TABLEAU VIII.

Pressions et concentrations de vapeur du mélange

{ 70 % alcool.
 { 20 % essence.
 { 10 % acétal «A».

TEMPÉRATURES DE ROSÉE.	PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.
- 10	5,5	0,010
0	11,5	0,027
+ 5	16,2	0,041
10	22,6	0,060
15	31,1	0,086
20	42,4	0,119
25	57,2	0,161
30	76,3	0,213
35	100,9	0,277
40	132,3	0,357

TABLEAU IX.

Concentrations de vapeur et points de rosée du mélange

{ 70 % alcool.
 { 20 % essence.
 { 10 % acétal «A».

PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.	POINTS DE ROSÉE.
5	0,009	- 11,4
10	0,023	- 2,0
20	0,053	+ 8,1
40	0,112	19,0
60	0,169	25,8
80	0,223	30,8
100	0,276	34,8
120	0,327	38,2
140	0,376	41,0

TABLEAU X.

Résultats obtenus avec le mélange

{	70 %	alcool.
	20 %	essence.
	10 %	éther éthylique.

GRAMMES DE VAPEUR POUR 2 L. 250g			POINTS de ROSÉE.	PRESSIONS DE VAPEUR EN MM.		
Mesurés.	Calculés.	Différences.		Mesurés.	Calculés.	Différences.
			- 11	5,1	5,4	0,3
			- 8	6,8	6,8	0,0
0,056	0,053	0,003	- 4,51	8,5	9,4	0,9
0,127	0,127	0,000	+ 9,2	21,1	22,2	1,1
0,149	0,144	0,005	11,2	25,2	25,2	0,0
0,147	0,1444	0,0026	11,4	25,3	25,5	0,2
			19,6	40,6	42,3	1,7
			24,8	56,9	57,5	0,6
0,388	0,387	0,001	28,0	68,1	69,2	1,1
			30,8	79,7	80,9	1,2
0,458	0,458	0,000	31,0	80,8	81,9	1,1
0,491	0,489	0,002	32,2	87,3	87,5	0,2
0,555	0,541	0,014	34,0	96,6	96,6	0,2
0,651	0,651	0,000	37,4	114,8	116,0	1,2
0,647	0,661	0,014	37,7	113,1	117,8	4,7

TABLEAU XI.

Pressions et concentrations de vapeur du mélange

{	70 %	alcool.
	20 %	essence.
	10 %	éther éthylique.

TEMPÉRATURES DE ROSÉE.	PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.
- 10	5,8	0,016
0	12,0	0,031
+ 5	16,8	0,043
10	23,3	0,059
15	32,0	0,080
20	43,4	0,108
25	58,2	0,144
30	77,6	0,192
35	102,2	0,253
40	133,2	0,332

TABLEAU XII.

Concentration de vapeur et points de rosée du mélange

{ 70 % alcool.
 20 % essence.
 10 % éther éthylique.

PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.	POINTS DE ROSÉE.
5	0,013	— 12,1
10	0,026	— 2,6
20	0,051	+ 7,6
40	0,100	18,6
60	0,149	25,5
80	0,198	30,6
100	0,240	34,0
120	0,299	38,0
140	0,349	40,9

TABLEAU XIII.

Résultats obtenus avec le mélange

{ 70 % alcool.
 20 % essence.
 10 % oxyde d'isopropyle.

GRAMMES DE VAPEUR POUR 2 L. 250.			POINTS de ROSÉE.	PRESSIONS DE VAPEUR EN MM.		
Mesurés.	Calculés.	Différences.		Mesurés.	Calculés.	Différences.
0,077	0,077	0,000	0	11,2	10,9	0,2
0,126	0,126	0,000	8	19,3	19,3	0,0
0,288	0,290	0,002	21	45,9	45,9	0,0
0,302	0,294	0,008	21,2	47,2	46,5	0,7
0,312	0,312	0,000	22,2	48,4	49,5	1,1
0,361	0,348	0,013	24,0	56,2	55,4	0,8
0,633	0,632	0,001	33,9	100,6	100,6	0,5
0,639	0,649	0,010	34,4	102,7	103,6	0,9
0,756	0,756	0,000	37,0	120,3	120,3	0,0

TABLEAU XIV.

Pressions et concentrations de vapeur du mélange

{ 70 % alcool.
 { 20 % essence.
 { 10 % oxyde d'isopropyle.

TEMPÉRATURES DE ROSÉE.	PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.
— 10	5,1	0,016
0	10,9	0,033
+ 5	15,7	0,046
10	22,2	0,064
15	31,1	0,088
20	43,1	0,121
25	58,9	0,164
30	79,8	0,223
35	107,2	0,299
40	142,2	0,399

TABLEAU XV.

Concentrations de vapeur et points de rosée du mélange

{ 70 % alcool.
 { 20 % essence.
 { 10 % oxyde d'isopropyle.

PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.	POINTS DE ROSÉE.
5	0,016	— 10,2
10	0,030	— 1,2
20	0,058	+ 8,5
40	0,109	18,8
60	0,167	25,3
80	0,225	30,2
100	0,278	33,8
120	0,335	36,9
140	0,392	39,7

TABLEAU XVI.

Résultats obtenus avec le mélange

{	70 % alcool.
	20 % essence.
	10 % acétate d'éthyle.

GRAMMES DE VAPEUR POUR 2 L. 250.			POINTS de ROSÉE.	PRESSIONS DE VAPEUR EN MM.		
Mesurés.	Calculés.	Différences.		Mesurés.	Calculés.	Différences.
0,077	0,077	0,000	+ 1	11,5	11,1	0,4
0,085	0,085	0,000	2,4	12,3	12,3	0,0
0,100	0,098	0,002	4,4	14,3	14,3	0,0
0,148	0,151	0,003	10,6	22,2	22,2	0,0
0,155	0,161	0,006	11,6	22,4	23,8	1,4
0,174	0,187	0,013	13,8	26,8	27,7	0,9
0,405	0,439	0,034	27,2	64,5	66,3	1,8
0,514	0,514	0,000	29,8	77,8	77,8	0,0

TABLEAU XVII.

Concentrations et pressions de vapeur du mélange

{	70 % alcool.
	20 % essence.
	10 % acétate d'éthyle.

TEMPÉRATURES DE ROSÉE.	PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.
- 10	4,7	0,014
0	10,3	0,031
+ 5	14,9	0,045
10	18,1	0,064
15	30,1	0,090
20	41,9	0,124
25	57,8	0,170
30	78,8	0,231
35	106,5	0,323
40	142,4	0,412

TABLEAU XVIII.

Concentrations de vapeur et points de rosée du mélange

$\left\{ \begin{array}{l} 70 \% \text{ alcool.} \\ 20 \% \text{ essence.} \\ 10 \% \text{ acétate d'éthyle.} \end{array} \right.$

PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.	POINTS DE ROSÉE.
5	0,015	— 9,3
10	0,030	— 0,4
20	0,060	+ 9,1
40	0,119	19,3
60	0,177	25,6
80	0,234	30,2
100	0,296	33,9
120	0,348	37,0
140	0,405	39,7

TABLEAU XIX.

Resultats obtenus avec le mélange

$\left\{ \begin{array}{l} 50 \% \text{ alcool méthylique.} \\ 50 \% \text{ alcool éthylique.} \end{array} \right.$

GRAMMES DE VAPEUR POUR 2 L. 250.			POINTS de ROSÉE.	PRESSIONS DE VAPEUR EN MM.		
Mesurés.	Calculés.	Différences.		Mesurées.	Calculées.	Différences.
			— 10,5	6,2	8,0	1,8
			— 9	8,8	8,9	0,1
			— 2	14,8	14,8	0,0
			+ 3	21,9	20,6	1,3
			+ 4	23,7	22,1	1,6
0,100	0,104	0,004	4,5	20,6	22,7	2,1
0,125	0,125	0,000	7	26,2	26,8	0,6
			11,9	36,1	36,5	0,4
0,195	0,196	0,001	13,75	39,9	41,1	1,2
0,241	0,241	0,000	17	49,7	49,7	0,0
0,332	0,342	0,010	23	71,8	71,5	0,3
			30,1	106,1	106,8	0,7
0,704	0,704	0,000	37	156,3	156,3	0,0

TABLEAU XX.

Pressions et concentrations de vapeur du mélange $\left\{ \begin{array}{l} 50 \% \text{ alcool méthylique.} \\ 50 \% \text{ alcool éthylique.} \end{array} \right.$

TEMPÉRATURES DE ROSÉE.	PRESSIONS EN M/M.	GRAMMES DE VAPEUR PAR LITRE.
- 10	8,3	0,014
0	16,8	0,033
+ 5	23,5	0,048
10	32,5	0,068
15	44,4	0,094
20	59,9	0,128
25	80,2	0,170
30	106,2	0,221
35	139,5	0,284
40	181,5	0,359

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

But.

Le sujet proposé était la détermination des points de rosée de mélanges liquides.

Cette étude nous a permis de connaître la température de condensation d'une vapeur en fonction de sa concentration (ou masse spécifique).

D'autre part, la mesure des pressions partielles correspondant au point de rosée permet d'étendre à la limite l'étude de la variation de pression d'un mélange quand le rapport : $R = \frac{\text{phase gazeuse}}{\text{phase liquide}}$ augmente.

Nous avons donc relié expérimentalement la température, la pression et la concentration de vapeur.

Méthode et appareils.

La détermination des points de rosée de mélanges liquides a été effectuée par la méthode hygrométrique.

Nous nous sommes heurtés à quelques difficultés pour la mise au point de cette méthode, à cause de la faible tension superficielle des liquides organiques étudiés, qui empêche l'observation de la « buée » condensée.

Nous avons alors réalisé un hygromètre basé sur la conductibilité électrique du film liquide déposé au point de rosée.

Il était nécessaire d'avoir un appareil de mesure suffisamment sensible pour permettre la détection des très faibles courants de conductibilité.

La lampe à néon nous a donné satisfaction et nous avons mis au point un dispositif d'observation pratique et peu fragile.

Expérimentalement, deux procédés ont été utilisés pour l'obtention de mélanges de concentrations connues.

Le premier procédé (méthode dynamique) consiste à envoyer sur l'hygromètre un courant gazeux constitué d'air et de vapeur et obtenu par pulvérisation de liquide dans un appareil analogue en principe au carburateur.

Dans le deuxième procédé (méthode statique), on vaporise dans le vide un poids connu de liquide dans un volume déterminé.

La première méthode présente l'avantage de se placer dans les conditions d'emploi des carburants; mais elle a, par contre, le grave défaut de consommer une grande quantité de liquide. Elle ne se prête pas, en outre, à la mesure des tensions de vapeur. Ces deux derniers avantages nous ont fait préférer la méthode statique.

Le dispositif mis au point est entièrement nouveau. Il permet l'étude de corps qui, jusqu'ici, n'avaient jamais pu être expérimentés par la méthode hygrométrique. En particulier, nous l'avons expérimenté avec les corps suivants : alcools méthylique et éthylique, mélanges alcool, essence et divers combustibles, tels que acétate d'éthyle, éther éthylique, acétal A, oxyde d'isopropyle, et montré que pour ces corps, ainsi que leurs mélanges, la formule d'Antoine $\log. p = \frac{A+B}{C+t}$ où A, B, C sont des constantes, s'applique encore aux pressions de vapeur au point de rosée.

De plus, on peut relier par l'équation logarithmique de la forme $\log \gamma = \frac{A+B}{C+t}$, la concentration de la phase vapeur à la température de rosée.

DEUXIÈME THÈSE.

Propositions données par la Faculté :

VITESSE DES RÉACTIONS.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 novembre 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

VU

ET PERMIS D'IMPRIMER :

**Le Recteur de l'Académie
de Paris,**

GILBERT GIDEL.

